



Attorney Docket No. 1567.1029

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

II YU et al.

Application No.: 10/060,394

Filed: February 1, 2002

or: LOVV-\ SAME Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

LOW-VOLTAGE EXCITED RED PHOSPHOR AND METHOD OF PREPARING THE

# SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN APPLICATION IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2001-5955, filed February 7, 2001.

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filling date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLF

Date: 4/24/02

By:

Michael D. Stein

Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500 Washington, D.C. 20001 (202) 434-1500



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

특허출원 2001년 제 5955 호

**Application Number** 

PATENT-2001-0005955

출 원 년 월 일 Date of Application 2001년 02월 07일 FEB 07, 2001

줄 원

삼성에스디아이 주식회사

Applicant(s)

SAMSUNG SDI CO., LTD.

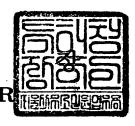


2002 년 01 및 21

특 허

인

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2001.02.07

【발명의 명칭】 저전압용 적색 형광체 및 그 제조방법

【발명의 영문명칭】 A RED EMITTING PHOSPHOR FOR LOW-VOLTAGE

APPLICATIONS AND A METHOD OF PREPARING THE SAME

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진

【대리인코드】 9-1998-000134-0 【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호

 【대리인코드】
 9-1998-000023-8

 【포괄위임등록번호】
 1999-065833-7

【발명자】

 【성명의 국문표기】
 유일

 【성명의 영문표기】
 YU.IL

【주민등록번호】 610218-1094514

【우편번호】 441-390

【주소】 경기도 수원시 권선구 권선동 현대아파트 203동

1204호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 유영철

【성명의 영문표기】YOU, Young Chul【주민등록번호】660311-1109110

【우편번호】 121-210

【주소】 서울특별시 마포구 서교동 서교아파트 A동 608호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박규찬

【성명의 영문표기】 PARK, Kyu Chan

【주민등록번호】 740409-1903510

【우편번호】 442-813

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 990-5 201호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합

니다. 대리인

김은진 (인) 대리인

김원호 (인)

【수수료】

 (기본출원료)
 9
 면
 29,000
 원

【가산출원료】0면0원【우선권주장료】0건0원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 29,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

#### [요약]

본 발명의 저전압용 적색 형광체는 알칼리 토금속과 티타늄의 산화물로 이루어진 형광체 매트릭스에 희토류 원소와 3B족 원소를 첨가하고 Zn을 함유시켜 제조한다. 상기 알칼리 토금속은 Mg, Sr, Ca 또는 Ba이고, 희토류 원소는 Ce, Eu, Tb, Er, Tm, Pr 또는 Dy이고, 3B족 원소는 Al, Ga, In 또는 Tl이다. 상기 형광체에 대하여 희토류 원소의 첨가량은 0.05~5 몰%이고, 3B족 원소의 첨가량은 0.05~80 몰%이고, Zn의 첨가량은 0.01~10 몰%이다. 본 발명의 적색 형광체는 Zn이 첨가됨으로써 중래의 형광체에 비하여 수명이 개선되었으며, 구동 전압이 낮아 VFD 또는 FED와 같은 저전압 표시장치에 적용될 수 있다.

#### 【색인어】

저전압 형광체, 적색 형광체, 형광체수명, Zn

#### 【명세서】

#### 【발명의 명칭】

저전압용 적색 형광체 및 그 제조방법{A RED EMITTING PHOSPHOR FOR LOW-VOLTAGE APPLICATIONS AND A METHOD OF PREPARING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> [산업상 이용 분야]
- 본 발명은 저전압용 적색 형광체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 형광체 수명이 개선된 VFD 또는 FED용 저전압 적색 형광체 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <3> [종래 기술]
- 주로 1kV 이하의 저전압 디스플레이에는 진공 형광 디스플레이(Vacuum Fluorescent Display: VFD), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display: FED) 등이 있다. VFD는 주로 가전, AV, 자동차 등의 각종 표시 소자로 사용되고 있으며 FED는 차세대 소형 평판 표시 소자로 활발히 연구되고 있다. 이들 저전 압용 표시 장치는 열선 등과 같은 전자 방출 장치(emitter)로부터 방출된 전자가 형광체를 발광시켜 원하는 화상을 재현하는 구조로 되어 있다.
- FED, VFD 등의 저전압 구동 장치용 형광체는 저저항이고, 발광 개시 전압이 낮아야 하고, 저가속 전압에서의 발광 효율이 높고 휘도 포화가 없으며, 형광체

입자 표면에 결함이 적고, 저속전자 여기 발광상태가 안정하고 분해가 일어나지 않아야 한다. 현재 저전압 구동 장치용 형광체로는 황화물계(sulfide) 형광체가 광범위하게 사용되고 있다. 황화물계 형광체는 모체(host material)의 저항이 높아서 저속 전자선 여기 발광을 행하기 때문에 저항을 낮추기 위한 방법으로 도 전물질을 첨가하여 사용하고 있다. 널리 사용되고 있는 황화물계 형광체 매트릭스의 예로는 ZnS, (ZnCd)S 등을 들 수 있다. 그러나 전자선 여기시 황화물계 가스 방출과 형광체 물질의 분해비산에 의한 캐소드 필라민트의 오염과 형광체 효율을 저하시키는 문제점이 있고, 특히 (ZnCd)S의 경우에는 환경 오염을 야기시키기 때문에 비황화물계 형광체의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

또한 적색 형광체로서 SnO<sub>2</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 등이 널리 사용되고 있다. 그러나 SnO<sub>2</sub>:Eu는 휘도가 낮은 문제점이 있으며, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 경우 구동전압이 80V 이상으로 높고, 도전성이 부족하여 다량의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하게 되는데 이것은 형광체의 발광 효율을 감소시키는 문제점이 있다. 최근에 미국특허 제5,619,098호에는 저전압 적색 형광체로서 SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al이 기재되어 있으나 형광체의 수명개선에 대해서는 언급된 바 없다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명의 목적은 알칼리 토금속과 티타늄의 옥사이드로 이루어진 형광체 매트릭스에 희토류 원소, 3B족 원소, 및 Zn을 함유시켜 형광체의 휘도는 그대로 유지하면서도 수명이 개선된 저전압용 적색 형광체 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 캐소드 필라민트를 오염시키지 않는 산화물계 저전 압용 적색 형광체 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 환경오염이 없는 저전압용 적색 형광체 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <10> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 알칼리 토금속과 티타늄의 옥사이드로 이루어진 형광체 매트릭스에 희토류 원소, 주기율표상의 3B족 원소 및 Zn이 첨가된 적색 형광체 및 그 제조방법을 제공한다.
- <11> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- 본 발명의 적색 형광체는 알칼리 토금속과 티타늄 옥사이드의 매트릭스에 부활제로서 희토류 원소 및 주기율표상의 3B족 원소를 첨가하고 Zn을 함유시킨다. 본 발명의 형광체는 MTiO3:R,A,Zn의 조성을 가진다. 상기식에서 M은 Mg, Sr, Ca 또는 Ba의 알칼리 토금속이고, R은 Ce, Eu, Tb, Er, Tm, Pr 또는 Dy의 희토류 원소이고, A는 Al, Ga, In 또는 Tl의 3B족 원소이다. 상기 희토류 원소는 형광체에 대하여 0.05~5 몰%으로 첨가되고, 3B족 원소는 형광체에 대하여 0.05~80 몰%로 첨가되며, Zn은 형광체에 대하여 0.01~10 몰%의 양으로 함유된다.
- <13> 본 발명의 저전압용 적색 형광체를 제조하기 위하여, 먼저 알칼리 토금속의 염과 TiO₂를 혼합한다. 상기 혼합물에 희토류 원소 함유 화합물, 3B족 원소 함 유 화합물, 및 Zn 화합물을 첨가한다. 그런 다음 얻어진 혼합물을 1100~1400℃ 에서 1~6시간동안 소성시켜 저전압용 적색 형광체를 제조한다. 상기 소성은 원

료 물질에 따라 공기 분위기 하에서 이루어지거나 환원 분위기 하에서 이루어질수도 있다.

- 시기 알칼리 토금속의 염과 TiO<sub>2</sub>의 혼합 몰비는 0.7~1: 1인 것이 바람직하며 상기 범위를 벗어나는 경우에는 형광체의 휘도가 저하될 수 있다. 상기 알칼리 토금속의 염으로는 탄산염이나 질산염이 사용될 수 있다. 상기 희토류 원소 함유 화합물과 3B족 원소 화합물은 이들 원소들의 할겐화물, 수산화물이 될수 있다. 상기 Zn 화합물로는 Zn 함유염이 사용될 수 있으며, 구체적인 예로는 ZnO, ZnBr, ZnCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> 등이 있다.
- <15> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### <16> 실시예 및 비교예

## <17> 실시예 1

<18> SrCO<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>를 1:1의 몰비로 혼합하고, PrCl<sub>3</sub> 0.2 몰%, Al(OH)<sub>3</sub> 23 몰% 및 ZnO 1 몰%를 첨가하여 잘 혼합하고 1300℃에서 3시간 소성하여 형광체를 제조하였다.

## <19> 실시예 2

<20> ZnO의 첨가량을 5 몰%로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 형 광체를 제조하였다.

#### <21> 실시예 3

1020010005955

<22> ZnSO<sub>4</sub>의 첨가량을 6 몰%로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 형광체를 제조하였다.

#### <23> 비교예 1

- <24> ZnO를 첨가하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 형광체를 제조하였다.
- <25> 상기 실시예 1~3 및 비교예 1의 형광체에 대하여 35V 구동전압에서 색좌표 및 초기 휘도와 1000시간 후의 휘도를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다. 표 1에서 초기 휘도는 비교예 1을 기준으로 환산한 상대치이다.

#### <26> 【丑 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
색좌표	x=0.665	x=0.666	x=0.666	x=0.666
	y=0.332	y=0.332	y=0.333	y=0.333
초기 상대 휘도	80%	80%	102%	100%
1000h후의	30%	10%	32%	70%
휘도 감소율				

<27> 본 발명의 실시예 1~3의 형광체는 발광개시전압이 100V 이하로 저전압용 형광체로 적용가능하다. 표 1에서 실시예 1~3의 형광체의 색좌표로부터 적색을 발광함을 알 수 있고, Zn이 첨가됨으로써 초기 휘도가 저하되지 않으면서도 1000시간후에도 휘도 감소율이 적다는 것을 알 수 있다. 즉 Zn을 함유한 실시예 1~3의적색 형광체는 Zn을 함유하지 않은 비교예 1의 형광체에 비하여 수명이 상당히개선됨을 확인할 수 있다.

## 【발명의 효과】

본 발명에 따른 저전압용 적색 형광체는 알칼리 토금속과 티타늄의 매트릭스에 희토류 원소 및 3B족 원소를 첨가한 기존의 형광체에 Zn을 첨가함으로써 휘도의 저하없이 형광체의 수명이 개선되었다. 본 발명의 적색 형광체는 구동 전압이 낮아 저속 전자선에 의하여 발광되는 VFD, FED 등과 같은 저전압 표시 장치에 사용된다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

알칼리 토금속 및 티타늄의 산화물로 이루어진 형광체 매트릭스; 및 상기 형광체 매트릭스에 첨가된 희토류 원소, 주기율표의 3B족 원소 및 Zn 원소를 포함하는 저전압용 적색 형광체.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 알칼리 토금속은 Mg, Sr, Ca 및 Ba으로 이루어진 군으로부터 선택되는 저전압용 적색 형광체.

#### 【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 희토류 원소는 Ce, Eu, Tb, Er, Tm, Pr 및 Dy으로 이루어진 군으로부터 선택되는 저전압용 적색 형광체.

#### 【청구항 4】

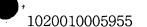
제3항에 있어서, 상기 희토류 원소의 첨가량이 0.05~5 몰%인 저전압용 적 색 형광체.

#### 【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 3B족 원소는 Al, Ga, In 및 Tl으로 이루어진 군으로 부터 선택되는 저전압용 적색 형광체.

#### 【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 3B쪽 원소의 첨가량이 0.05~80 몰%인 저전압용 적색 형광체.



## 【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 Zn의 첨가량이 0.01~10 몰%인 저전압용 적색 형광체

## 【청구항 8】

알칼리 토금속의 염과 티타늄 산화물을 혼합하는 공정;

상기 혼합물에 희토류 원소 화합물, 3B족 원소 화합물 및 Zn 화합물을 첨가하는 공정; 및

상기 혼합물을 1100~1400℃에서 1~6 시간동안 소성하는 공정;

을 포함하는 저전압용 적색 형광체를 제조하는 방법.